

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-168781

(43)Date of publication of application : 04.07.1989

(51)Int.Cl.

C09J 3/16  
// C08G 59/62  
C08L 65/00  
(C08L 65/00  
C08L 63:00 )

(21)Application number : 62-326788

(71)Applicant : NOK CORP

(22)Date of filing : 25.12.1987

(72)Inventor : EGUCHI RIKITO  
HAGIWARA SHOJI

## (54) VULCANIZING ADHESIVE COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition useful for, e. g., bonding metal with a heat-resistant synthetic rubber, by mixing a specified novolak phenolic resin, a polyfunctional epoxy resin, and a curing agent.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. novolak phenolic resin containing p-xylene linkages, comprising an aromatic alkyl ether/phenol condensate resin and having a softening point of 80W120° and an average molecular weight of 1,000W5,000 is mixed with 20W100 pts.wt. polyfunctional epoxy resin (e. g., a novolak epoxy resin), 5W50wt.%, based on total resin, curing agent and, if required, a divalent metal (hydr) oxide, a vulcanizing agent, etc. If necessary, this mixture is dissolved in an organic solvent.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-168781

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)7月4日

C 09 J 3/16  
// C 08 G 59/62  
C 08 L 65/00  
(C 08 L 65/00  
63:00)

J G J  
N J R  
L N Y

7038-4J  
7602-4J  
2102-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 加硫接着剤配合物

⑮ 特 願 昭62-326788

⑯ 出 願 昭62(1987)12月25日

⑰ 発 明 者 江 口 力 人 神奈川県藤沢市遠藤921 羽根沢団地22-406  
⑱ 発 明 者 萩 原 祥 司 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-2  
⑲ 出 願 人 エヌオーケー株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号  
⑳ 代 理 人 弁理士 吉田 俊夫

## 明 細 書

## 1 発明の名称

加硫接着剤配合物

## 2 特許請求の範囲

1. p-キシレン結合を含むノボラック型フェノール樹脂、多官能性エポキシ樹脂および硬化剤を含有してなる加硫接着剤配合物。

2. 有機溶剤溶液の形で調製された特許請求の範囲第1項記載の加硫接着剤配合物。

3. 金属と耐熱性合成ゴムとの接着に用いられる特許請求の範囲第1項記載の加硫接着剤配合物。

## 3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、加硫接着剤配合物に関する。更に詳しくは、金属と耐熱性合成ゴムとの接着などに有効に用いられる加硫接着剤配合物に関する。

(従来の技術)

従来、金属とフッ素ゴム、アクリルゴムなどの耐熱性合成ゴムとの接着には、主として有機シラン系接着剤が使用されているが、この接着剤を用

いて接着した場合には接着後の耐熱性に問題があり、特に2次加硫の温度が200℃以上の場合には、耐熱性ガスから発生した腐食性ガスによって金属面での剥れを発生することが多い。

そこで、本発明者らは、高い温度で熱処理を行っても金属-フッ素ゴム間で十分な接着力が得られるような接着剤配合物として、ノボラック型エポキシ樹脂、ノボラック型フェノール樹脂およびその硬化剤よりなる加硫接着剤配合物を先に提案している(特開昭62-141,082号公報)。

(発明が解決しようとする問題点)

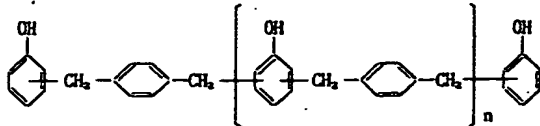
上記提案された加硫接着剤配合物は、200℃における加熱処理に十分耐え得ることが実証されたが、更に高温、具体的には230℃における加熱処理に対しても十分なる接着強度(剥離力)を保持し得る加硫接着剤配合物を求めて検討を重ねた結果、p-キシレン結合を含むノボラック型フェノール樹脂および多官能性エポキシ樹脂の併用がかかる課題を効果的に解決せしめるものであることを見出した。また、この加硫接着剤配合物は、フッ素ゴ

ムのみならず、アクリルゴムなど他の耐熱性合成ゴムと金属との接着にも同様に適用される。

〔問題点を解決するための手段〕

従って、本発明は金属と耐熱性合成ゴムとの接着などに有効に用いられる加硫接着剤配合物に係り、この加硫接着剤配合物は、p-キシレン結合を含むノボラック型フェノール樹脂、多官能性エポキシ樹脂および硬化剤を含有してなる。

p-キシレン結合を含むノボラック型フェノール樹脂は、芳香族アルキルエーテルとフェノールとの縮合樹脂であって、次の一般式に示される如く、従来のノボラック型フェノール樹脂に比べ、メチレン結合がp-キシレン結合となっているため耐熱性にすぐれており、また構造上OH基が少ないため耐水性にもすぐれている。



本発明においては、軟化点約80～120℃、平均分子量約1000～5000程度のものが一般に用いられる。

(d) アンモニウム塩

テトラブチルアンモニウムブロミド、

テトラブチルアンモニウムヨージド、

テトラプロピルアンモニウムクロリドなど

また、リン化合物としては、例えばトリフェニルホスフィンなどのホスフィン、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリドなどのホスホニウム塩などが用いられる。

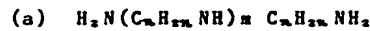
以上の各成分は、p-キシレン結合を含むノボラック型フェノール樹脂100重量部当り多官能性エポキシ樹脂が約20～100重量部の割合で、また硬化剤は全樹脂分に対して約5～50重量%の割合でそれぞれ用いられる。多官能性エポキシ樹脂の使用割合がこれより多いと、熱処理物はその金属面で剥れを生ずるようになり、一方これより少ない割合で用いると、耐熱性合成ゴムとの接着性が低下する傾向がみられるようになる。

以上の各成分を必須成分とする加硫接着剤配合物は、そのままあるいは有機溶剤溶液として調製されて使用される。有機溶剤としては、これらの

また、多官能性エポキシ樹脂としては、ノボラック型エポキシ樹脂、芳香族グリシジルアミン樹脂、トリグリシジルイソシアヌレートなど、耐熱性にすぐれたエポキシ樹脂が使用される。

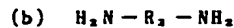
硬化剤としては、アミン化合物またはリン化合物が一般に用いられる。

アミン化合物としては、次の一般式で表わされるようなものが用いられる。

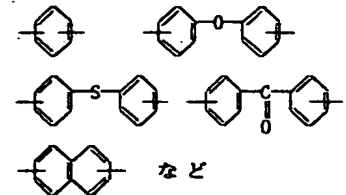


n: 0または25程度迄の正の整数

n: 正の整数



R<sub>2</sub>:



(c) 複素環式アミン化合物

ヘキサメチレンテトラミンなど

各配合成分を溶解し得るものであれば任意のものを使用し得る。

かかる加硫接着剤配合物は、金属と耐熱性合成ゴムとの接着に好適に使用されるが、その際耐熱性合成ゴム、特にフッ素ゴムの加硫反応を促進させるために、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉛、水酸化カルシウムなどの2価金属酸化物または水酸化物を少量接着剤配合物中に添加しておくことも有効である。これ以外にも、用いられる耐熱性合成ゴムの種類に応じて、加硫剤その他の必要とされる種々の配合剤が配合される。以下に、2, 3の配合処方例を示す。

〔配合例I〕

フッ素ゴム(デュポン社製品バイトンE60C)	100重量部
水酸化カルシウム	6
酸化マグネシウム	3
HTカーボンブラック	30

〔配合例II〕

フッ素ゴム(デュポン社製品バイトンB)	100重量部
酸化鉛	15

加硫剤(デュボン社製品ダイアックNo4)	3
HTカーボンブラック	20
〔配合例Ⅲ〕	
アクリルゴム (日本メクトロン製品ノックスタイトA-1095)	100重量部
HAFカーボンブラック	40
ステアリン酸	1
2塩基性亜リン酸鉛	3
ヘキサメチレンジアミンモノカーバメート	0.75

## 〔配合例Ⅳ〕

アクリルゴム (日本メクトロン製品ノックスタイトPA-301)	100重量部
HAFカーボンブラック	40
ステアリン酸	1
ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛	2

この加硫接着剤配合物を金属と耐熱性合成ゴムとの接着に用いる場合には、この配合物を金属面に塗布し、室温で約30～60分間風乾させ、次いで好ましくは約100～200℃で約10～30分間加熱して焼付け処理を行った後、金型内で未加硫の耐熱性合成ゴムをその上に置きあるいは注入するなどし

次に、実施例について本発明を説明する。

## 実施例 1

p-キシレン結合を含むノボラック型フェノール樹脂(三井東圧化学製品XL-225)100部(重量、以下同じ)、ノボラック型エポキシ樹脂(日本チバガイギー製品ECN 1299)20部、50部または100部、ヘキサメチレンテトラミン12部およびメチルエチルケトン1188部、1458部または1908部(それぞれエポキシ樹脂量に対応)よりなる加硫接着剤配合物を、リン酸亜鉛被膜処理を施した軟鋼板上に塗布し、室温下で30分間風乾後、180℃で10分間焼付け処理を行った。

次に、このようにして加硫接着剤配合物を焼付けた軟鋼板上に、前記配合例Ⅰのフッ素ゴムまたは配合例Ⅲのアクリルゴムを接触させ、180℃で8分間加圧加硫を行ない、加硫された接着物を200℃で22時間熱処理した。

## 実施例 2

実施例 1において、多官能性エポキシ樹脂として、それぞれ同量のテトラグリシジルp-キシリレ

で金属と接触させ、耐熱性合成ゴムの加硫温度である約150～200℃で加圧加硫することにより接着が行われる。

金属としては、軟鋼、ステンレススチール、アルミニウム、アルミニウムダイキャスト、黄銅、亜鉛などが用いられる。

## 〔発明の効果〕

本発明に係る加硫接着剤配合物を用いて金属と耐熱性合成ゴムとの接着を行なうと、接着物は230℃といった高温処理を行った場合にも、金属面での剥れを生ずることがない。

更に、この加硫接着剤配合物を用いることにより、例えばフッ素ゴムとアクリルゴムの2材質を同時に金属に接着させることが可能となるので、オイルシールの外周部分にアクリルゴムを、またリップ部分にフッ素ゴムをそれぞれ接着させることで、従来のフッ素ゴムを用いたオイルシールの機能を低下させることなく、低コスト化を可能とする。

## 〔実施例〕

ンジアミン樹脂(三菱ガス化学製品テトラッド-X)が用いられた。

## 実施例 3

実施例 1において、多官能性エポキシ樹脂として、それぞれ同量のテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(東都化成製品エポトートYH434)が用いられ、加硫接着はアクリルゴムについて行われた。

## 比較例

実施例 1において、リン酸亜鉛被膜処理軟鋼板と未加硫のフッ素ゴムまたはアクリルゴムとの接着を有機シラン系接着剤を用いて行ない、180℃での8分間加圧加硫物について、200℃で22時間の熱処理を行なった。

以上の各実施例および比較例でそれぞれ得られた熱処理接着物について、JIS K-6301 90°剥離試験法による剥離力ならびにゴム残り面積(ゴムと接着剤との間に剥れがみられなかった面積)をそれぞれ測定した。得られた結果は、次の表 1 に示される。

表1

例	ゴム	エポキシ樹脂(部)	剥離力 (kgf/cm)	ゴム残り面積 (%)
実施例1	フッ素ゴム	20	7.5	3
	"	50	10.3	64
	"	100	12.0	90
	アクリルゴム	20	12.1	95
	"	50	12.3	100
	"	100	12.5	100
実施例2	フッ素ゴム	20	11.0	62
	"	50	12.3	100
	"	100	12.9	100
	アクリルゴム	20	12.8	100
	"	50	12.8	100
	"	100	11.2	87
実施例3	アクリルゴム	20	12.8	100
	"	50	12.1	95
	"	100	2.1	30
比較例	フッ素ゴム	(有機シラン)	8.7	50
	アクリルゴム	(有機シラン)	5.9	30

また、実施例2と比較例でそれぞれ得られた接着物について、230℃で70時間の熱処理を行なった上、同様の剥離試験を行なった。得られた結果は、次の表2に示される。

表2

例	ゴム	エポキシ樹脂(部)	剥離力 (kgf/cm)	ゴム残り面積 (%)
実施例2	フッ素ゴム	20	11.8	90
	"	50	9.3	60
	"	100	5.3	20
	アクリルゴム	20	(注1)	100(注2)
	"	50	"	"
	"	100	"	"
比較例	フッ素ゴム	(有機シラン)	—	0
	アクリルゴム	(有機シラン)	—	0
(注1) ゴム部が切断され、測定不能				
(注2) Stoke Brake				

代理人

弁理士 吉田俊夫